

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010553482

WPI Acc No: 1996-050435/ 199606

Liq. crystalline photoconducting cpds. withstanding mechanical load - are opt. polymerisable substd. oligo-triphenylene cpds., useful for charge transport in electrophotography and display compensation layer

Patent Assignee: BASF AG (BADI)

Inventor: ADAM D; ETZBACH K; HAARER D; HAEUSSLING L; PAULUS W; RINGSDORF H; SCHUHMACHER P; SIEMENSMEYER K; SIMMERER J; RINGSDORF K; SCHUMACHER P; RINGSDORFH

Number of Countries: 021 Number of Patents: 006

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 4422332	A1	19960104	DE 4422332	A	19940627	199606 B
WO 9600208	A1	19960104	WO 95EP2484	A	19950626	199607
EP 767776	A1	19970416	EP 95924939	A	19950626	199720
			WO 95EP2484	A	19950626	
JP 10502065	W	19980224	WO 95EP2484	A	19950626	199818
			JP 96502817	A	19950626	
KR 97703932	A	19970809	WO 95EP2484	A	19950626	199836
			KR 96707491	A	19961227	
CN 1154102	A	19970709	CN 95194331	A	19950626	200368

Priority Applications (No Type Date): DE 4422332 A 19940627

Cited Patents: 07Jnl.Ref; EP 140133; EP 386576; EP 527376

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 4422332	A1		9	C07F-007/18	
WO 9600208	A1	G	28	C07C-069/712	
Designated States (National): CN JP KR US					
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE					
EP 767776	A1	G		C07C-069/712	Based on patent WO 9600208
Designated States (Regional): CH DE FR GB IT LI NL					
JP 10502065	W		28	C07C-015/62	Based on patent WO 9600208
KR 97703932	A			C07C-069/712	Based on patent WO 9600208
CN 1154102	A			C07C-069/712	

Abstract (Basic): DE 4422332 A

Substd. bis- to hexakis-(triphenylene) cpds. of formula C-(A)_m-(X)_n (I) are new, where C = a central unit; n = 2-6; m = 0 or 1; A = a spacer; X = substd. triphenylene.

USE - (I) are used as charge transport cpds. (claimed) for electrophotography; and as compensation layer in display technology.

ADVANTAGE - (I) have photoconducting properties, form a liquid crystalline phase in the 20-50 °C range and can withstand mechanical loads.

. Dwg.0/0

Derwent Class: A26; A89; E11; E14; G08; P84; S06

International Patent Class (Main): C07C-015/62; C07C-069/712; C07F-007/18

International Patent Class (Additional): C07C-011/02; C07C-013/18;

C07C-013/47; C07C-015/16; C07C-022/04; C07C-025/22; C07C-043/04; C07C-043/20; C07C-043/23; C07C-069/734; C07C-069/75; C07C-069/76;

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) **Offenlegungsschrift**
(10) **DE 44 22 332 A 1**

(51) Int. Cl.⁶:
C 07 F 7/18
C 07 F 7/21
C 07 C 15/16
C 07 C 11/02
C 07 C 13/18
C 07 C 43/04
// G09F 9/35

(21) Aktenzeichen: P 44 22 332.3
(22) Anmeldetag: 27. 6. 94
(43) Offenlegungstag: 4. 1. 96

DE 44 22 332 A 1

(71) Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:
Häußling, Lukas, Dr., 55452 Laubenheim, DE;
Siemensmeyer, Karl, Dr., 67227 Frankenthal, DE;
Etzbach, Karl-Heinz, Dr., 67227 Frankenthal, DE;
Paulus, Wolfgang, Dr., 55129 Mainz, DE; Ringsdorf,
Helmut, Prof. Dr., 55124 Mainz, DE; Schuhmacher,
Peter, 55127 Mainz, DE; Haarer, Dietrich, Prof. Dr.,
95448 Bayreuth, DE; Adam, Dieter, 95030 Hof, DE;
Simmerer, Jürgen, 95447 Bayreuth, DE

(54) Oligomere flüssigkristalline Triphenylenderivate und ihre Verwendung als Ladungstransportsubstanzen in der Elektrophotographie

(57) Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel I



in der C eine Zentraleinheit, n eine der Zahlen 2 bis 6, m 0 oder 1, A einen Spacer und X gleich oder verschieden substituierte Triphenylenreste sind, als Ladungstransportverbindungen.

DE 44 22 332 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 11. 95 508 061/291

9/33

Organische Photoleiter sind seit langem bekannt und werden vor allem in der Xerographie als elektrophotographische Aufzeichnungsmaterialien genutzt (Schaffert, IBM J. Res. Develop., 1971, 75). Zur Zeit werden in Photokopierern und Laserdruckern organische Photoleiter molekular in einem neutralen Bindemittel dispergiert eingesetzt (Borsenberger, J. Phys. Chem., 1993, 11314). Derartige Anordnungen haben eine typische maximale Ladungsträgerbeweglichkeit von $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Eine weitere Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeiten in dotierten Filmen läßt sich nicht mehr erreichen (Baessler, Adv. Mat. 1993, 662). Ladungsträgerbeweglichkeiten in dieser Größenordnung limitieren jedoch die Druck- oder Kopiergeschwindigkeit von elektrophotographischen Geräten, so daß eine weitere Erhöhung der Geschwindigkeit nur über eine Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeit möglich erscheint. Dies läßt sich jedoch mit den zur Zeit verwendeten konventionellen Methoden nicht erreichen.

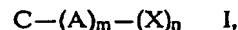
(Poly-N-Vinylcarbazol, PVK) ist das älteste kommerziell genutzte Photoleiterpolymer in einer Einschichtanordnung (Hoegl, J. Phys. Chem., 1965, 755). Derartige amorphe Materialien haben jedoch anscheinend eine intrinsische Limitierung bezüglich Ladungsträgerbeweglichkeit und Entladbarkeit unter Bestrahlung aufzuweisen, die sich nur mit strukturell neuen Substanzen beheben läßt.

In Arbeiten von Closs et al. (Liquid Crystals, 14 (3) 1 629 (1993), Bengs et al. (Liquid Crystals, 15 (5), 565 (1993) und Adam et al., Phys. Rev. Lett., 70 (4), 457 (1993) konnte gezeigt werden, daß Hexapentyloxytriphenylen in der flüssigkristallinen Phase photoleitende Eigenschaften aufweist. Da die Gebrauchstemperaturen eines Photokopierers in einem Temperaturintervall von 20°C bis 50°C liegt, müssen auch die beobachteten Transportphänomene in diesem Intervall liegen. Dieses ist bei Hexapentyloxytriphenylen nicht der Fall.

Des weiteren muß eine Photoleiterschicht einer gewissen mechanischen Belastung widerstehen können, welche ihre Ursache in einzelnen Prozeßschritten (Betonern des Ladungsbildes, Übertragen des Tonerbildes) hat.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher, neue flüssigkristalline Materialien zur Verfügung zu stellen, die neben photoleitenden Eigenschaften eine flüssigkristalline Phase im Temperaturbereich zwischen 20°C und 50°C aufweisen und mechanisch belastbar sind.

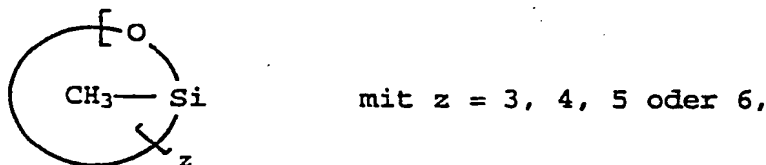
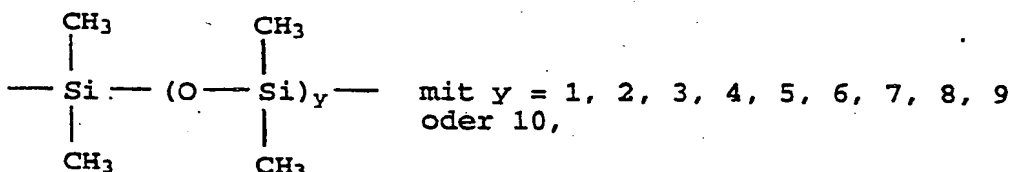
Überraschenderweise weisen neue oligomere Triphenylderivate als Ladungstransportschicht für die Elektrophotografie der allgemeinen Formel I



in der C eine Zentraleinheit, n einer der Zahlen 2 bis 6, m 0 oder 1, A einen Spacer und X gleich oder verschieden substituierte Triphenylenreste sind, die gewünschten Eigenschaften, photoleitende Eigenschaften, flüssigkristalline Phase im Temperaturbereich zwischen 20°C und 50°C sowie eine hohe mechanische Stabilität auf.

Die verknüpfende Einheit C ist für n gleich zwei, vorzugsweise ein Alkylrest oder ein Siloxanrest mit 2 bis 20 Kettengliedern, für n gleich 3 vorzugsweise ein Alkylrest, ein Cycloalkylrest, ein aromatischer oder heteroaromatischer Rest oder ein Cyclosiloxanrest, für n gleich vier, fünf oder sechs ist A vorzugsweise ein Cyclosiloxanrest oder ein Triphenylenrest.

Bevorzugte Gruppen C sind beispielsweise:



1,3,5-Cyclohexantricarbonsäure, 1,3,5-Benzoltricarbonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Ethylenglycol, Propylenglycol, 1,3-Dihydroxypropylen, 1,4-Dihydroxybutylen, 1,5-Dihydroxypentylen, 1,6-Dihydroxyhexylen, 1,8-Dihydroxyoctylen, 1,10-Dihydroxydecylen oder Sebacinsäure.

Der Spacer A ist vorzugsweise eine Alkyl oder Alkylalkoxygruppe mit 2 bis 30, bevorzugt 3 bis 20 und insbesondere bevorzugt 4 bis 11 C-Atomen, wobei nicht benachbarte C-Atome durch Sauerstoff, Schwefel, $-\text{NH}-$, $-\text{N}(\text{CH}_3)-$, $-\text{COO}-$ oder $-\text{OCO}-$ in nicht benachbarter Stellung ersetzt sein können.

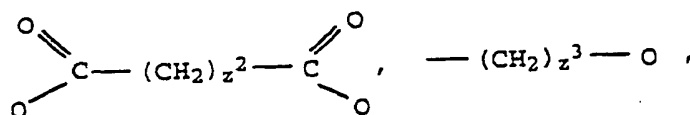
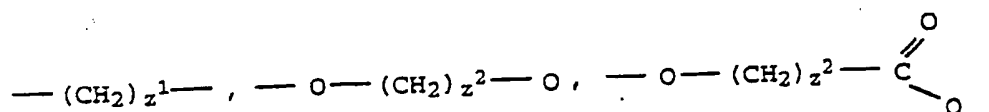
Für n gleich 2 ist A vorzugsweise eine Alkylgruppe mit 2 bis 20, bevorzugt 2 bis 12 C-Atomen, wobei C-Atome durch Sauerstoff, Schwefel, $-\text{NH}-$, $-\text{N}(\text{CH}_3)-$, $-\text{COO}-$ oder $-\text{OCO}-$ in nicht benachbarter Stellung ersetzt sein können.

Falls die verknüpfende Einheit C eine Alkylgruppe ist, fehlt der Spacer bevorzugt und es besteht eine direkte

Bindung zwischen verknüpfender Einheit und dem Rest X.

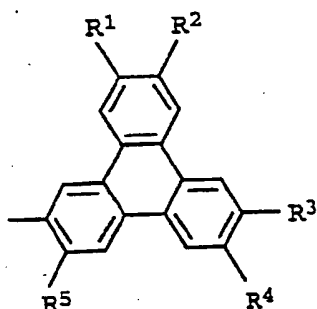
Falls die verknüpfende Einheit C ein cyclischer oder linearer Siloxanrest ist, ist der Spacer A bevorzugt eine Alkylgruppe mit 2 bis 12 C-Atomen, wobei C-Atome durch Sauerstoff, NH, N(CH₃), COO oder OCO in nicht benachbarter Stellung ersetzt sein können.

Bevorzugte Gruppen A sind beispielsweise:



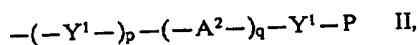
wobei z^1 bevorzugt 2 bis 12, z^2 bevorzugt 2 bis 10 und z^3 bevorzugt 2 bis 11 bedeutet.

Die gleich oder verschieden substituierten Triphenylenreste X weisen bevorzugt die folgende Struktur auf



Die Reste R¹ bis R⁵ bedeuten unabhängig voneinander einen Alkoxy, Alkanoyloxy oder Alkylthioest mit 1 bis 20, bevorzugt 1 bis 20 und insbesondere bevorzugt 4 bis 12 C-Atomen, wobei nicht benachbarte C-Atome durch Sauerstoff, Schwefel, -NH-, -N(CH₃)-, -COO- oder -OCO- ersetzt sein können.

Außerdem kommen als weitere Reste R auch Reste in Betracht, die eine polymerisierbare Gruppe P aufweisen. Diese Reste R weisen bevorzugt eine Struktur der Formel II auf,

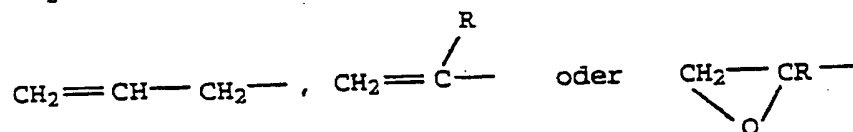
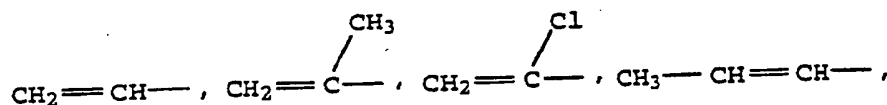


wobei die Variablen

Y¹ eine direkte Bindung, O, S, COO oder OCO,

A² eine abstandhaltende Einheit, enthaltend 2 bis 10 Methylengruppen,

P eine polymerisierbare Gruppe der Formel



entsprechen, wobei R eine Alkylengruppe ist und p, q unabhängig voneinander 0 oder 1 bedeuten.

Die Herstellung der Verbindungen erfolgt nach üblichen Methoden. Die Herstellung der unterschiedlich substituierten Triphenylenenderivate ist zum Beispiel bei w. Kreuder, H. Ringsdorf, Makromol. Chem. rap. Commun, 4, 807 (1983) beschrieben. Die Einführung von Spacer und polymerisierbaren Gruppen kann analog von Literaturvorschriften, wie sie zum Beispiel in der DE-A-39 17 196 und der dort zitierten Literatur beschrieben sind, erfolgen.

Beispiele

Die Synthese der Beispiele erfolgt nach den angegebenen Vorschriften. Das Phasenverhalten wurde polarisationsmikroskopisch in einem Leitz Polarisationsmikroskop (Leitz Ortholux II®) in Verbindung mit einem Mettler Heitzisch bestimmt. Verifiziert wurde die optisch bestimmte Phasensequenz durch Differential Scanning Calorimetry mit einer Mettler DSC 7.

Die photoleitenden Eigenschaften wurden in einer Apparatur bestimmt, wie sie bei Closs et al. (Liquid Crystals, 14 (3), 629 (1993)) beschrieben ist.

Folgende Abkürzungen werden durchgängig benutzt:

- I isotrope Phase
- D_{ho} diskotisch hexagonale Phase
- K¹, K₂, K verschiedene kristalline Phasen
- G Glaszustand.

Beispiel 1

2-[3,6,7,10,11-pentakis(pentyloxy)-2-triphenylenyloxydecyl]-3',6',7',10',11'-pentakis(pentyloxy)-triphenylen

a) 6-[3,6,7,10,11-Pentakis(pentyloxy)-2-triphenylenyloxy]-decylbromid

15 g (49,98 mmol) 1,10-Dibromhexan und 5 g (7,41 mmol) 3,6,7,10,11-Pentakis(pentyloxy)-2-Hydroxy-triphenylen werden in 12 ml Pentanon-2 gelöst und nach Zugabe von 6 g (43,41 mmol) Kaliumcarbonat 15 h bei 70°C gerührt. Danach läßt man die Reaktionsmischung abkühlen, saugt von ausgefallenem Kaliumbromid und überschüssigem Kaliumcarbonat ab. Nach der ersten Flashchromatographie (CH₂Cl₂/PE 1/2) erhält man 5,1 g Rohprodukt, die einer weiteren Flashchromatographie unterworfen werden. Umkristallisation aus Acetonitril/Aceton (1/1) ergibt das Reinprodukt.

Ausbeute: 5,21 g (= 78,8% d.Th.)

b) Di-2-[3,6,7,10,11-pentakis(pentyloxy)-2-triphenylenyloxy]-1,10-decan

1,5 g (2,22 mmol) Monohydroxytriphenylen und 2,0 g (2,24 mmol) 6-[3,6,7,10,11-Pentakis(pentyloxy)-2-triphenylenyloxy]-decylbromid werden in 15 ml Methylpropylketon unter Argon gelöst. Nach Zugabe von 4 g (28,94 mmol) Kaliumcarbonat und des Kaliumiodids (50 mg) wird 20 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wird abgesaugt. Durch zweimalige Flashchromatographie (CH₂Cl₂/PE 1/1) und nachfolgende Umkristallisation aus Aceton wird das Dimere isoliert.

Ausbeute: 2,58 g (= 76,2% d.Th.).

Beispiel 2

a) 2-[3,6,7,10,11-Pentakis(pentyloxy)-2-triphenylenyloxy]-buten

5 g (6,97 mmol) 3,6,7,10,11-Pentakis(pentyloxy)-2-acetyl-triphenylen und 1,41 g (10,46 mmol) Brombuten werden in 10 ml Toluol gelöst. Nach der Zugabe von 2 g (35,71 mmol) Kaliumhydroxid und 0,2 ml Tetrabutylammoniumhydroxid rührt man 20 h bei 40°C. Danach wird filtriert mit 50 ml Wasser und 50 ml Petrolether. Die organische Phase wird mit 2 n H₂SO₄ gesättigter NaCl-Lösung und Wasser extrahiert. Durch Trocknen über Natriumsulfat und Abdestillieren der Lösungsmittel erhält man das Rohprodukt, das durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Ethanol bzw. Acetonitril gereinigt werden kann. Für hochreines Produkt erfolgt vor dem Umkristallisieren eine Flashchromatographie (CH₂Cl₂/PE 1/1).

Ausbeute: 4,33 g (= 85,2% d.Th.)

b) Di-[2-[3,6,7,10,11-pentakis(pentyloxy)-2-triphenylenyloxybutyl]-1',3'-1',1',3',3'tetramethyldisiloxan (3)

200 mg (0,274 mmol) 2-[3,6,7,10,11-Pentakis(pentyloxy)-2-triphenylenyloxy]-buten und 18,42 mg (0,137 mmol) Tetramethyldisiloxan werden in 1 ml absoluten Toluol unter Argon in einem Polymerisationsgefäß gelöst. Nach Zugabe des Katalysators (2 µl SLM 86005, Katalysatorlösung von Wacker Chemie Burghausen) wird 48 h bei 50°C gerührt. Danach wird in 100 ml Toluol ausgefällt. Das erhaltene Rohprodukt wird einer Flashchromatographie (CH₂Cl₂/PE 1/1) zur Abtrennung des überschüssigen Monomeren unterworfen. Abschließend wird das Dimere in 1 ml Methylenchlorid gelöst über einen Weißbrandfilter (Porendurchmesser = 0,2 µm) filtriert und in 100 ml Methanol gefällt.

Ausbeute: 65 mg (= 29,8% d.Th.)

Phasenverhalten: D_{ho} 110 i.

Beispiel 3

Di-[2-[3,6,7,10,11-pentakis(pentyloxy)-2-triphenylenyloxybutyl]-1',5'-1',1',3',3',5',5',-hexamethyltrisiloxan

200 mg (0,274 mmol) 2-[3,6,7,10,11-pentakis(pentyloxy)-2-triphenylenyloxy]-buten und 28 mg (0,137 mmol) Hexamethyltrisiloxan werden in 1 ml absoluten Toluol unter Argon in einem Polymerisationsgefäß gelöst. Nach

Zugabe des Katalysators (2 µl SLM 86005, Katalysatorlösung von Wacker Chemie Burghausen) wird 48 h bei 60°C gerührt. Danach wird in 100 ml Toluol ausgefällt. Das erhaltene Rohprodukt wird einer Flashchromatographie (CH₂Cl₂/PE 1/1) zur Abtrennung des überschüssigen Monomeren unterworfen. Abschließend wird das Dimere in 1 ml Methylenchlorid gelöst über einen Weißbrandfilter (Porendurchmesser = 0,2 µm) filtriert und in 100 ml Methanol gefällt.
 Ausbeute: 149 mg (= 65,2% d.Th.)
 Phasenverhalten: k₁ 7 k₂ 27,5 D_{ho} 90 i.

5

Beispiel 4

1,3,5,7-Tetra-[3',6',7',10',11'-pentakis(pentyloxy)-2-triphenylenyloxybutyl]-1,3,5,7-tetramethylcyclasiloxan

10

500 mg (0,68 mmol) 2-[3,6,7,10,11-Pentakis(pentyloxy)-2-triphenylenyloxy]-buten und 41,23 mg (1,71 mmol) Tetramethylcyclasiloxan werden in 1 ml absoluten Toluol unter Argon in einem Polymerisationsgefäß gelöst. Nach Zugabe des Katalysators (2 µl SLM 86005, Katalysatorlösung von Wacker Chemie Burghausen) wird 24 h bei 60°C gerührt. Danach wird in 100 ml Toluol ausgefällt. Das erhaltene Rohprodukt wird einer Flashchromatographie (CH₂Cl₂/PE 3/1) zur Abtrennung des überschüssigen Monomeren unterworfen. Abschließend wird das Cyclasiloxan in 1 ml Methylenchlorid gelöst über einen Weißbrandfilter (Porendurchmesser = 0,2 µm) filtriert und in 100 ml Methanol gefällt.
 Ausbeute: 402,2 mg (= 77,65% d.Th.)
 Phasenverhalten: g — 48 D_{ho} 141 i.

15

20

Beispiel 5

1,3,5,7-Tetra-[3',6',7',10',11'-pentakis(pentyloxy)-2-triphenylenyloxyoctyl]-1,3,5,7-tetramethylcyclasiloxan

25

a) 2-[3,6,7,10,11-pentakis(pentyloxy)-2-triphenylenyloxy]-octen

Analog Beispiel 2a wurden eingesetzt:
 6 g (8,37 mmol) 3,6,7,10,11-Pentakis(pentyloxy)-2-acetyltriphenylen
 3 g (15,7 mmol) Bromocten
 2 g (35,71 mmol) Kaliumhydroxid
 0,2 ml Tetrabutylammoniumhydroxid.

30

Die Reaktionsführung und Aufarbeitung entsprach der in Beispiel 2.a) angegebenen Vorgehensweise.
 Ausbeute: 5,29 g (= 80,5% d.Th.)

35

b) 1,3,5,7-Tetra-[3',6',7',10',11'-pentakis(pentyloxy)-2-triphenylenyloxyoctyl]-1,3,5,7-tetramethylcyclasiloxan

400 mg (0,509 mmol) 2-[3,6,7,10,11-pentakis(pentyloxy)-2-triphenylenyloxy]-octen und das 30,63 mg. (1,27 mmol) Tetramethylcyclasiloxan werden in 1 ml absoluten Toluol unter Argon in einem Polymerisationsgefäß gelöst. Nach Zugabe des Katalysators 2 µl SLM 86005 wird 18 h bei 60°C gerührt. Danach wird in 100 ml Toluol ausgefällt. Das erhaltene Rohprodukt wird einer Flashchromatographie (CH₂Cl₂/PE 3/1) zur Abtrennung des überschüssigen Monomeren unterworfen. Abschließend wird das Cyclasiloxan in 1 ml Methylenchlorid gelöst über einen Weißbrandfilter (Porendurchmesser = 0,2 µm) filtriert und in 100 ml Methanol gefällt.
 Ausbeute: 357 mg (= 85,4% d.Th.)
 Phasenverhalten: g — 50 D_x 98,5 i.

40

45

Beispiel 6

2,3,6,7,10,11-Hexakis-[3,6,7,10,11-pentakis(pentyloxy)-2-triphenylenyloxyhexyloxycarbonylmethylenoxy]-triphenylen

50

a) 6-[3,6,7,10,11-pentakis(pentyloxy)-2-triphenylenoxy]-hexanol

1,88 g (2,79 mmol) Monohydroxytriphenylen, 0,51 g (2,79 mmol) Bromhexanol, 1,07 g (8,37 mmol) fein pulverisiertes, frisch ausgekühltes Kaliumcarbonat und 0,46 g (2,79 mmol) Kaliumiodid in 25 ml Pentanon-2 werden unter Argon 2 Tage am Rückfluß erhitzt. Die abgekühlte Mischung wird filtriert, mit Dichlormethan gewaschen und das erhaltene Rohprodukt durch zweimalige Flashchromatographie gereinigt (CH₂Cl₂).
 Ausbeute: 1,52 g (= 70% d.Th.)

55

60

b)

2,3,6,7,10,11-Hexakis-[3,6,7,10,11-pentakis(pentyloxy)-2-triphenylenyloxyhexyloxycarbonylmethylenoxy]-triphenylen

30 mg (0,0354 mmol) Triphenylenhexaacetat und 246,9 mg (0,3185 mmol) 6-[3,6,7,10,11-pentakis(pentyloxy)-2-triphenylenoxy]-hexanol werden nach Zugabe von wenig trockenem Dichlormethan (Molsieb 4 Å) in einem Schlenkgefäß gemischt. Die homogene Lösung wird einige Minuten gerührt und anschließend das Lösungsmittel möglichst vollständig mit Stickstoff (getrocknet über P₂O₅) vertrieben. Die Apparatur wird

65

kurzzeitig mit Argon (getrocknet über P_2O_5) gespült und auf $110^\circ C$ erhitzt. Ebenfalls unter Argon werden 2 Tropfen der Katalysatorlösung (10 Vol.-% Tetra(isopropyl)orthotitanat (Merck) in trockenem Diethylglycoldimethylether (Molsieb 4 Å) zu der Schmelze gegeben. Die beginnende Blasenentwicklung deutet das Entweichen von Ethanol und somit den Beginn der Umesterung an. Es wird eine Stunde bei $120^\circ C$ unter Normaldruck, 1,5 h bei $125^\circ C$ im Wasserstrahlvakuum und 12 h im Ölpumpenvakuum (0,007 mbar) kondensiert, wobei die Temperatur nach einer Stunde im Ölpumpenvakuum auf $140^\circ C$ erhöht werden muß, um das Einfrieren der Schmelze zu verhindern. Obwohl eine vereinzelte Blasenbildung, die auf eine nicht vollständig abgeschlossene Reaktion schließen läßt, beobachtet werden kann, wird die Kondensation nach insgesamt 15 h abgebrochen.

Der Rückstand wird in absolutem THF gelöst und das Heptamere über präparative GPC von dem überschüssigen monomeren Triphenylenalkohol abgetrennt (Säulenmaterial Sephadex LH 60, Eluens = über Kalium destilliertes THF). Mit dem ersten intensitätsstarken Peak wird das gewünschte Produkt erhalten.

Das Elugramm weist direkt darauffolgend mehrere, sehr intensitätsschwache Peaks auf, die nicht vollständig umgesetzten niedermolekularen Oligomeren zugeordnet werden können; als letztes wird der überschüssige Triphenylenalkohol eluiert.

Das Heptamere wird durch Einrotieren der entsprechenden Fraktionen als Reinsubstanz erhalten. Da selbst nach mehrtägigem Trocknen im Ölpumpenvakuum noch immer Reste von THF in dem glasigen Oligomer okkludiert sind, muß aus Benzol gefriergetrocknet werden, um das verbliebene THF zu entfernen. Ausbeute: 154,8 mg (= 83,2% d.Th.).

Beispiel 7

a) 6-[3,6,7,10,11-pentakis(pentyloxy)-2-triphenylenyloxy]nonanol

Die Reaktion wurde analog Beispiel 6.a) durchgeführt.

Ansatz:

10,087 g (14,94 mmol) 3,6,7,10,11-Pentakis(pentyloxy)-2-Hydroxy-triphenylen
3,334 g (14,94 mmol) Bromnonanol
6,2 g (44,85 mmol) Kaliumcarbonat
2,48 g (2,09 mmol) Kaliumiodid
40 ml Pentanon-2
Ausbeute: 7,61 g (= 62,3% d.Th.).

b)

2,3,6,7,10,11-Hexakis-[3,6,7,10,11-pentakis(pentyloxy)-2-triphenylenyloxynonyloxycarbonylmethylenoxy]-triphenylen

Ansatz:

71,10 mg (0,0846 mmol) Triphenylenhexaacetat
510,4 mg (0,6246 mmol) 6-[3,6,7,10,11-pentakis(pentyloxy)-2-triphenylenyloxy]-nonanol
40 Tropfen Katalysatorlösung (10 Vol.-% Tetra(isopropyl)orthotitanat in trockenem Diethylglycoldimethylether (Molsieb 4 Å).

Die Reaktionsdurchführung erfolgte analog Beispiel 6.b), jedoch bei etwas erhöhter Temperatur. Ausbeute: 428,8 mg (= 92,8% d.Th.).

Beispiel 8

a) 6-[3,6,7,10,11-pentakis(pentyloxy)-2-triphenylenyloxy]undecanol

Die Reaktion wurde analog Beispiel 6.a) durchgeführt.

Ansatz:

1,412 g (2,09 mmol) 3,6,7,10,11-Pentakis(pentyloxy)-2-Hydroxytriphenylen
0,525 g (2,09 mmol) Bromundecanol
0,87 g (6,27 mmol) Kaliumcarbonat
0,347 g (2,09 mmol) Kaliumiodid
25 ml Pentanon-2
Ausbeute: 1,28 g (= 72,3% d.Th.).

b)

2,3,6,7,10,11-Hexakis-[3,6,7,10,11-pentakis(pentyloxy)-2-triphenylenyloxyundecyloxycarbonylmethylenoxy]-triphenylen

Die Reaktion wurde analog Beispiel 6.b) bei leicht erhöhter Temperatur im Vergleich zu denen in 6.b) angegebenen durchgeführt. Er wurden

20,0 mg (0,0236 mmol) Triphenylenhexaacetat
174,2 mg (0,1572 mmol) 6-[3,6,7,10,11-pentakis(pentyloxy)-2-triphenylenyloxy]-undecanol
65 2 Tropfen Katalysatorlösung (10 Vol.-% Tetra(isopropyl)orthotitanat in trockenem Diethylglycoldimethylether (Molsieb 4 Å) eingesetzt.

Ausbeute: 120,1 mg (= 90,3% d.Th.).

Für die Anwendungsbeispiele 9 bis 10 wurden die diskotisch flüssigkristallinen Verbindungen zwischen zwei Indium Zinn Oxyd (ITO) beschichteten Glasplatten präpariert. Die Elektrodenfläche beträgt 2 mm². Die Schichtdicke der Probe beträgt ca. 10 µm, eingestellt durch eine Spacerfolie von 6 µm. An diese Zelle wird eine Spannung von 9 V angelegt. Die Temperierung der Probe erfolgt in einem speziellen mit Gleichstrom betriebenen Heiztisch. Zur Photostrommessung wird die Probe mit einem periodischen Lichtsignal mit einer Frequenz von 10 Hz belichtet und die Differenz zwischen Hell- und Dunkelstrom mittels Lock-in-Technik gemessen.

Beispiel 9

Für dieses Beispiel wurde die Verbindung aus Beispiel 1 gemäß der oben angegebenen allgemeinen Vorschrift präpariert und auf photoleitende Eigenschaften untersucht. Das Ergebnis ist in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Temperatur [°C]	Photostrom [pA]	Phase
50	91	D _{ho}
60	88	"
70	86	"
80	86	"
90	88	"
100	91	"
110	94	"
120	85	"
130	16	D _{ho}
135	8	I

Beispiel 10

Für dieses Beispiel wurde die Verbindung aus Beispiel 2 gemäß der oben angegebenen allgemeinen Vorschrift präpariert und auf photoleitende Eigenschaften untersucht. Das Ergebnis ist in der Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

Temperatur [°C]	Photostrom [pA]	Phase
30	95	D _{ho}
40	58	"
50	38	"
55	35	"
60	33	"
65	33	"
70	35	"
75	36	"
80	36	"
85	37	"
90	16	D _{ho}
91	5	I

Beispiel 11

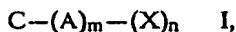
Für dieses Beispiel wurde die Verbindung aus Beispiel 4 gemäß der oben angegebenen allgemeinen Vorschrift präpariert und auf photoleitende Eigenschaften untersucht. Das Ergebnis ist in der Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3

Temperatur [°C]	Photostrom [pA]	Phase
25	1648	D _{ho}
30	1571	"
35	1615	"
40	1604	"
45	1473	"
50	1220	"
55	1033	"
60	758	"
65	549	"
70	429	"
75	357	"
80	330	"
90	308	"
100	296	"
110	308	"
120	247	"
130	209	D _{ho}
135	44	I

Patentansprüche

1. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel I



in der C eine Zentraleinheit, n eine der Zahlen 2 bis 6, m 0 oder 1, A einen Spacer und X gleich oder verschieden substituierte Triphenylenreste sind, als Ladungstransportverbindungen.

2. Verwendung von Verbindungen gemäß Anspruch 1, bei denen n 2, 3, 4 oder 6 ist.

3. Verwendung von Verbindungen gemäß Anspruch 1, bei denen C für n = 2 ein Alkyl- oder Siloxanrest mit 2 bis 20 Kettengliedern, für n = 3 ein Cycloalkylenrest, ein aromatischer oder heteroaromatischer Rest oder ein Cyclosiloxanrest und für n = 4 oder 6 ein Cyclosiloxan- oder Triphenylenrest sind.

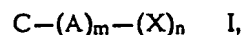
4. Verwendung von Verbindungen gemäß Anspruch 1, bei denen X ein durch Alkoxy, Alkanoyloxy oder Alkylthio substituierter Triphenylenrest ist, wobei die Alkylreste 1 bis 20 C-Atome haben und durch Sauerstoff unterbrochen sein können und gegebenenfalls durch eine polymerisierbare Gruppe substituiert sind.

5. Verwendung von Verbindungen gemäß Anspruch 1 und 4, bei denen n gleich 2 und m gleich 0 ist.

6. Verwendung von Verbindungen gemäß Anspruch 1 und 4, bei denen n gleich 2 ist und C ein Siloxanrest bedeutet und A eine abstandhaltende Gruppe ist mit 2 bis 20 Methylengruppen, von denen bis zu sechs nicht benachbarte Methylengruppen durch O, S, NH, N(CH₃), COO, OCO ersetzt sein können.

7. Verwendung von Verbindungen gemäß Anspruch 1 und 4, bei denen n = 3, 4, 5 oder 6 ist und A eine abstandhaltende Gruppe ist mit 2 bis 20 Methylengruppen, von denen bis zu sechs nicht benachbarte Methylengruppen durch O, S, NH, N(CH₃), COO, OCO ersetzt sein können.

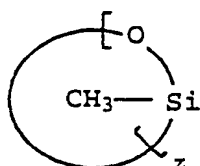
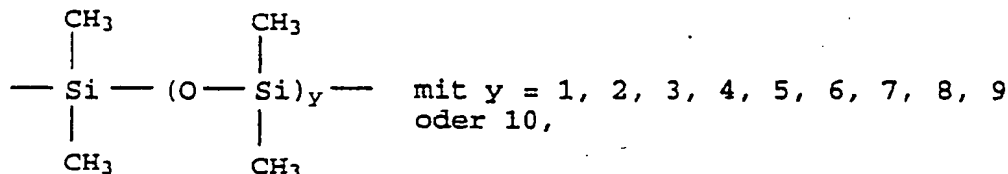
8. Verbindungen der allgemeinen Formel I



in der C eine Zentraleinheit, n eine der Zahlen 2 bis 6, A einen Spacer und X gleiche oder verschiedene substituierte Triphenylenreste bedeuten.

9. Verbindungen gemäß Anspruch 8, bei denen C eine Siloxan-, Cyclosiloxan-, Cycloaliphat- oder aromatische Gruppe oder ein α,ω -Dihydroxyalkylgruppe oder α,ω -Dicarbonsäuren mit 2 bis 6 C-Atomen bedeutet.

10. Verbindungen gemäß Anspruch 9, bei denen C



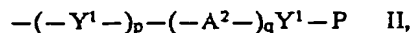
mit $z = 3, 4, 5$ oder 6 ,

1,3,5-Cyclohexantricarbonsäure, 1,3,5-Benzoltricarbonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Ethylenglycol, Propylenglycol, 1,3-Dihydroxypropylen, 1,4-Dihydroxybutylen, 1,5-Dihydroxypentyl, 1,6-Dihydroxyhexylen, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure oder Sebacinsäure entspricht und n eine ganze Zahl von 1 bis 20 und m 3, 4, 5 oder 6 bedeutet.

11. Verbindungen gemäß Anspruch 8, bei denen A eine Alkylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen entspricht, wobei nicht benachbarte C-Atome durch O, S, COO, OCO, NH oder N(CH₃) ersetzt sein können.

12. Verbindungen gemäß Anspruch 8, bei denen X ein durch Alkoxy, Alkanoyloxy oder Alkylthioest mit 1 bis 20 C-Atomen gegebenenfalls unterbrochen durch O, S, COO, OCO, NH oder N(CH₃) Triphenylenrest bedeutet.

13. Verbindungen gemäß Anspruch 8 und 12, bei denen die Triphenylenreste durch mindestens eine polymerisierbare Gruppe der allgemeinen Formel II

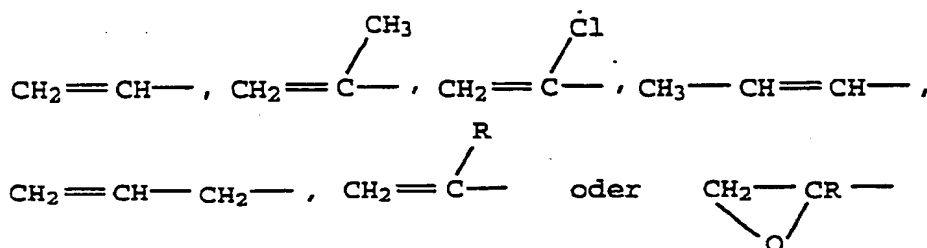


substituiert ist, wobei die Variablen

Y^1 eine direkte Bindung, O, S, COO oder OCO,

A^2 eine abstandhaltende Einheit, enthaltend 2 bis 10 Methylengruppen,

P eine polymerisierbare Gruppe der Formel



entsprechen, wobei R eine Alkylengruppe mit 1 bis 5 C-Atomen ist und

p, q unabhängig voneinander 0 oder 1 bedeuten.

14. Verwendung der Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 8 bis 13 als Kompensationsschicht in der Displaytechnologie.

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)